

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268070

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/22

C08K 3/00

C08L 63/00

(21)Application number : 2002-073479

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 18.03.2002

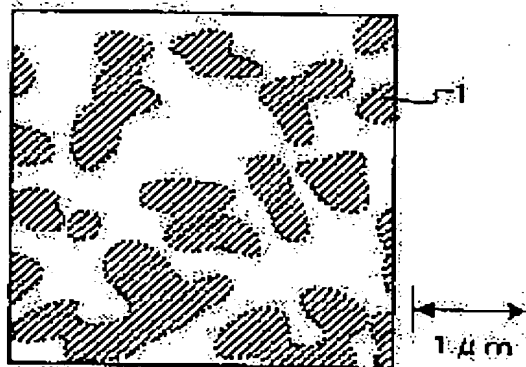
(72)Inventor : AKATSUKA MASAKI
TAKEZAWA YOSHITAKA
SUGAWARA TOSHIO
KONDO YASUO
AONO YASUHISA

(54) THERMOSETTING RESIN CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting resin cured product which spatially approximately holds isotropy and simultaneously has high heat conductivity.

SOLUTION: This thermosetting resin cured product is characterized by having an anisotropic structure in a resin component contained in the thermosetting resin cured product, covalent bonds in anisotropic structure units constituting the anisotropic structure, the maximum anisotropic structure unit diameter of ≥ 400 nm, and an anisotropic structure rate of ≥ 25 vol.% in the resin component, and preferably further containing metal or inorganic ceramic filler powder having a heat conductivity of ≥ 5 W/m-K in an amount of ≥ 20 vol.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-268070

(P 2003-268070 A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003. 9. 25)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C 08 G 59/22

C 08 K 3/00

C 08 L 63/00

F I

C 08 G 59/22

C 08 K 3/00

C 08 L 63/00

テ-マ-ト (参考)

4J002

4J036

C

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-73479 (P2002-73479)

(22) 出願日 平成14年3月18日 (2002. 3. 18)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 赤塚 正樹

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式

会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 竹澤 由高

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式

会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

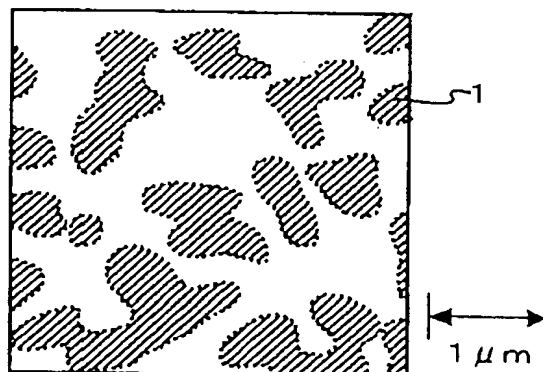
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂硬化物

(57) 【要約】

【課題】空間的にはほぼ等方性を保ちながら、熱伝導率を高めた熱硬化性樹脂硬化物を提供する。

【解決手段】本発明の熱硬化性樹脂硬化物は、熱硬化性樹脂硬化物に含まれる樹脂成分中に異方性構造が存在し、該異方性構造を構成する異方性構造単位が共有結合部を有し、該異方性構造単位の径の最大値が400nm以上、樹脂成分中に含まれる異方性構造の割合が25vol%以上であって、熱伝導率が5W/m・K以上の金属あるいは無機セラミックのフィラ粉末を20vol%以上含む。

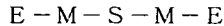
図 1



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱硬化性樹脂硬化物に含まれる樹脂成分中に異方性構造が存在し、該異方性構造を構成する異方性構造単位が共有結合部を有しており、該異方性構造単位の径の最大値が 400 nm 以上で、樹脂成分中に含まれる異方性構造の割合が 25 vol% 以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂硬化物。



(但し、E はエポキシ基、M はメソゲン、S はスペーサ部を示す。) で表されるエポキシ樹脂モノマである請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂硬化物。

【請求項 4】熱伝導率が $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の金属あるいは無機セラミックのフィラ粉末を 20 vol% 以上含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の熱硬化性樹脂硬化物。

【請求項 5】前記フィラ粉末が、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化スズ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素のいずれかを主成分とすることを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気・電子機器に用いる絶縁材料であって、放熱性が良い熱硬化性樹脂硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】モータや発電機からプリント配線基板に至るまでのほとんどの電気・電子機器は、電気を通すための導体と、絶縁材料とから構成される。

【0003】近年、これら電気機器の小型化が急速に進み、絶縁材料に求められる特性も高度なものになっている。なかでも、小型化に伴い高密度化された導体から発生する発熱量は大きくなっており、いかに熱を放散させるかが重要な課題である。

【0004】これに対し、各種の電気機器の絶縁材料には、その絶縁性能の高さや成型の容易さ、耐熱性等の観点から、熱硬化性樹脂が広く使用されている。しかし、一般的に熱硬化性樹脂の熱伝導率が低く、前述の熱の放散を妨げている大きな要因となっている。従って、高い熱伝導率を有する絶縁材料の必要性が高い。

【0005】高い熱伝導性を有する絶縁材料としては、高い熱伝導性のフィラ粉末を熱硬化性樹脂に混合した複合材料が多く知られている。使用するフィラ粉末も銅、銀、アルミニウムなどの金属や、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化スズ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウムなどの無機セラミックなどが検討されている。

【0006】また、有機材料で高い熱伝導率を達成する方法として、特開昭 61-296068 号公報に超高度に配向したポリマ繊維を充填した高い熱伝導性を有するプラス

*【請求項 2】前記熱硬化性樹脂硬化物中の樹脂成分が、メソゲンを有するエポキシ樹脂モノマとエポキシ樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物を硬化したエポキシ樹脂硬化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂硬化物。

【請求項 3】前記エポキシ樹脂モノマが、下記一般式 (化 1)

… (化 1)

チックコンパウンドが開示されている。これは、POLYMER, vol. 19, 155 (1978) に記載されている超高度に配向したポリマ繊維はその繊維軸方向に熱伝導率が向上する性質を利用したものである。

【0007】また、ADVANCED MATERIALS, vol. 5, P 107 (1993) 及びドイツ国特許出願公開第 4226994 号公報には、メソゲン基を有するジアクリレート等のモノマをある一方向に配向させた後に架橋反応させることで、分子鎖の並んだフィルムの面内方向の熱伝導率が高い異方性材料が記載されている。

【0008】また、厚さ方向に分子鎖を並べる方法が、特開平 1-149303 号公報、特開平 2-5307 号公報、特開平 2-28352 号公報、特開平 2-127438 号公報に開示があり、静電圧印加状態でポリオキシメチレンやポリイミドのような有機材料の作製方法がある。

【0009】また、特開昭 63-264828 号公報には、ポリプロピレンやポリエチレン等の分子鎖が配列したシートを配列方向が重なるように積層後固着した積層物を、配向方向に垂直な方向に薄切りして垂直方向に分子鎖が配列した材料が開示されている。

【0010】特開平 11-323162 号公報には、メソゲンを有するモノマを重合した熱伝導率が $0.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上の絶縁組成物の開示がある。

【0011】この絶縁組成物は空間的にはほぼ等方性でありながらその熱伝導率は高く、煩雑な成型法を取ることなく厚さ方向の熱伝導率を高めることができる。

【0012】特開平 9-118673 号公報には、2 つのメソゲン基を有する液晶熱硬化性モノマ、および、このモノマから製造したスメクチック構造を有する液晶熱硬化性ポリマが記載されている。この液晶熱硬化性ポリマは、高度に配列したスメクチック構造を形成できる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】前記高い熱伝導性のフィラ粉末を熱硬化性樹脂に混合した複合材料では、熱硬化性樹脂の熱伝導率が極めて低く少量のフィラ粉末を混合した材料ではそれほど熱伝導率が向上しないため、多量のフィラ粉末を混合する必要がある。熱硬化性樹脂に多量のフィラ粉末を混合すると、成型前の樹脂の粘度が著しく増大するため、微細構造体を製造することは困難であり、また、その作業性も極めて悪い。さらに、多量のフィラ粉末を樹脂中に均一分散させること自体が難

しいだけでなく、有機物である熱硬化性樹脂とフィラ粉末の親和性にも問題を生じる場合が多く、界面での剥離が非常に起こりやすくなり、長期使用時にその絶縁性が大きく低下する可能性も大きい。

【0014】前記特開昭61-296068号公報に記載の超高度に配向したポリマ繊維は、その繊維軸に垂直な方向には熱伝導率が低下するため、有機絶縁組成物中にポリマ繊維をランダムに分散させても、熱伝導率はほとんど向上しない。有機絶縁組成物中にポリマ繊維を一方に配列させることにより、配列した方向には熱伝導率の優れた有機絶縁組成物を得るが、それ以外の方向には熱伝導率は逆に低下する。

【0015】前記ADVANCED MATERIALS, vol. 5, P107 (1993) 及びドイツ国特許出願公開第4226994号公報では、配向方向以外、特にフィルムの厚さ方向の熱伝導率は低くなる。一般にフィルム材料の熱の移動方向は厚さ方向の場合が圧倒的に多く、このような材料では効果が小さい。

【0016】前記特開平1-149303号公報、特開平2-5307号公報、特開平2-28352号公報、特開平2-127438号公報、特開昭63-264828号公報に記載の手法では確かにフィルムの厚さ方向*
E-M-S-M-E

(但し、Eはエポキシ基、Mはメソゲン、Sはスペーサ部を示す) で表されるエポキシ樹脂モノマである前記

(2) に記載の熱硬化性樹脂硬化物。

(4) 熱伝導率が5 W/m・K以上の金属あるいは無機セラミックのフィラ粉末を20 vol% 以上含む前記

(1) 乃至 (3) に記載の熱硬化性樹脂硬化物。

(5) 前記フィラ粉末が、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化スズ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素のいずれかを主成分とする前記 (4) に記載の熱硬化性樹脂硬化物。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0021】本発明では熱硬化性樹脂硬化物を、その中の樹脂成分が加熱により架橋構造体を形成した樹脂硬化物であると定義する。具体的な樹脂成分としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ウレタン樹脂等の硬化物が挙げられる。特に、絶縁性、耐熱性が優れているエポキシ樹脂が挙げられる。これらの樹脂成分はモノマ、架橋剤、可とう化剤、希釈剤、改質剤を含んでもよい。

【0022】本実施例での異方性構造とはミクロな配列をしている構造体のことであり、結晶相や液晶相などがこれに相当する。このような構造体が樹脂中に存在するか否かは、偏光顕微鏡による観察で容易に判別できる。すなわち、直交ニコル状態での観察で、偏光解消現象に

*の熱伝導率が高い材料となるが、成型が非常に煩雑になり、使用できる材料が限られる。

【0017】前記特開平11-323162号公報では熱伝導率が0.4~0.5 W/m・K程度で不十分である。また、前記特開平9-118673号公報にはポリマの熱伝導率に関しては一切記載されていない。

【0018】本発明は、空間的にはほぼ等方性を保ちながら、熱伝導率を高めた熱硬化性樹脂硬化物を提供することを目的とする。

10 【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明の要旨は次の通りである。

(1) 熱硬化性樹脂硬化物に含まれる樹脂成分中に異方性構造が存在し、該異方性構造を構成する異方性構造単位が共有結合部を有しており、該異方性構造単位の径の最大値が400 nm以上で、樹脂成分中に含まれる異方性構造の割合が25 vol% 以上である。

(2) 前記熱硬化性樹脂硬化物中の樹脂成分が、メソゲンを有するエポキシ樹脂モノマとエポキシ樹脂用硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物を硬化したエポキシ樹脂硬化物である前記 (1) 記載の熱硬化性樹脂硬化物。

(3) 前記エポキシ樹脂モノマが、下記一般式 (化1)
… (化1)

による干渉縞が見られることで判別できる。

【0023】本実施例における異方性構造単位1の径の最大値および異方性構造の割合は、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) により直接観察して算出できる。図1に示すようにこの異方性構造1は通常樹脂中に島状に存在していて、本実施例における異方性構造単位1とは、その一つの島のことであり、本実施例においては、この異方性構造単位1は共有結合部を有することが必要である。

【0024】本実施例で、メソゲンとは、液晶性を発現する可能性のある官能基を示す。具体的には、ビフェニル、フェニルベンゾエート、アゾベンゼン、スチルベンやその誘導体がある。

【0025】本実施例のエポキシ樹脂モノマとは、少なくとも1つのエポキシユニットを有するモノマを示す。さらに、そのエポキシ樹脂モノマはメソゲンを有していることが好ましい。具体的には、ビフェニル基、フェニルベンゾエート基、スチルベン基アゾベンゼン基などのメソゲンを一つ分子内に有するエポキシ樹脂モノマや、メソゲンを二つ分子内に有するツインメソゲンタイプのエポキシ樹脂モノマがある。

【0026】特に、下記一般式 (化1) に示すツインメソゲンタイプのエポキシ樹脂モノマは、異方性構造単位の径の最大値と異方性構造の割合とを向上させるのに好適であり、最も好ましい。

【0027】

(但し、Eはエポキシ基、Mはメソゲン、Sはスペーサ部を示す。)なお、エポキシ基とは、エポキシユニットを1つ有する1価の有機基であり、スペーサ部とはメソゲン間を結ぶ2価の有機基である。本実施例におけるエポキシ樹脂用硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化するための硬化剤を指す。具体的には、酸無水物系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、ポリフェノール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤等の重付加型硬化剤、イオン重合型の触媒型硬化剤、潜在性硬化剤がある。

【0028】本実施例の熱硬化性樹脂硬化物は、前記のような樹脂成分が含まれていれば良く、他に、金属、無機セラミック、有機物の粉末、繊維、不織布、短繊維、長繊維を含むこともできる。この場合、これらは樹脂成分の熱伝導率には影響を与えず、高い熱伝導率を維持できる。

【0029】本実施例の熱硬化性樹脂硬化物は、前記樹脂成分を含み、さらに、熱伝導率が5W/m・K以上の金属や無機セラミックのフィラ粉末を20vol%以上含むので、高い熱伝導率を実現する。使用する金属は、銅、銀、アルミニウムであり、無機セラミックは、2酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化スズ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウムである。中でも、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化スズ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素を主成分としたフィラ粉末を含有すると、高い熱伝導性と高い絶縁性を兼ね備えた樹脂になる。

【0030】また、表面に酸化アルミニウム層を有する窒化アルミニウムを主成分としたフィラ粉末でもよく、窒化アルミニウムを主成分としたフィラ粉末を用いたときに比べ絶縁信頼性がさらに向上する。フィラ粉末中の酸化アルミニウム層の割合は1wt%~20wt%が好ましい。1wt%未満であると絶縁信頼性の向上はほとんどなく、20wt%より多いと酸化アルミニウム層による熱伝導率低下の影響が大きい。酸化アルミニウム層を有する窒化アルミニウム粉末は、窒化アルミニウム粉末を加熱炉で、例えば1000℃で10分処理して作製できる。

【0031】樹脂成分の熱伝導率が高いため、フィラ粉末を同じ量混合した場合、より高い熱伝導率を有する熱硬化性樹脂硬化物となる。また、同じ熱伝導率を達成するために混合するフィラ粉末の量を減らすことができ、硬化前の樹脂粘度を下げ、成形性が向上する。このような本実施例の熱硬化性樹脂硬化物は、空間的にほぼ等方性を保ちながら、熱伝導率を大きく高めた熱硬化性樹脂硬化物になる。

【0032】本実施例の熱硬化性樹脂硬化物は、発電機やモータ、変圧器の絶縁層、半導体パッケージ用の材

料、多層配線基板層間絶縁膜、基板ユニット、接着シート、塗布型接着剤、樹脂フィラ、バインダ樹脂、放熱板、積層板などに好適である。

【0033】以下、具体的に説明する。なお、各実施例中に記載するエポキシ樹脂モノマ、エポキシ樹脂用硬化剤、アクリル樹脂モノマ、フィラ粉末の種類とその略号は以下に示す通りである。

〔エポキシ樹脂モノマ〕

10 Tw8: 4-(オキシラニルメトキシ)ベンゾイックアシッド-4, 4'-[1, 8-オクタンジイルビス(オキシ)]ビスフェノールエステル

Tw6: 4-(オキシラニルメトキシ)ベンゾイックアシッド-4, 4'-[1, 6-ヘキサンジイルビス(オキシ)]ビスフェノールエステル

Tw4: 4-(オキシラニルメトキシ)ベンゾイックアシッド-4, 4'-[1, 4-ブタンジイルビス(オキシ)]ビスフェノールエステル

20 BzE: 4-(4-オキシラニルブトキシ)ベンゾイックアシッド-1, 4'-フェニレンエステル

BiE: 4, 4'-ビフェノールジグリシジルエーテル
TME: 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールジグリシジルエーテル

BAE: ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル

〔エポキシ樹脂用硬化剤〕

DDM: 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DDE: 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

DDS: 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン

30 DDB: 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニル

DS t: 4, 4'-ジアミノ- α -メチルスチルベン

DBz: 4, 4'-ジアミノフェニルベンゾエート

〔アクリル樹脂モノマ〕

BzA: 4-(6-アクリロイルヘキシルオキシ)ベンゾイックアシッド-1, 4'-フェニレンエステル

〔アクリル樹脂用硬化剤〕

BPO: 過酸化ベンゾイル

DPA: ω , ω -ジメトキシ- ω -フェニルアセトフェノン

40 〔フィラ粉末〕

SiO₂: 2酸化ケイ素(平均粒子径1 μ m)

Al₂O₃: 酸化アルミニウム(平均粒子径3 μ m)

SnO₂: 酸化スズ(平均粒子径5 μ m)

BN: 窒化ホウ素(平均粒子径10 μ m)

Si₃N₄: 窒化ケイ素(平均粒子径5 μ m)

AlN: 窒化アルミニウム(平均粒子径5 μ m)

AlN-Al₂O₃: 表面酸化処理窒化アルミニウム(Al₂O₃を1000℃で10分間酸化処理した粉末。)

(実施例1) 上記エポキシ樹脂Tw8と硬化剤DDMとを予め160℃で溶解して混合し、離型処理済の金型に

流し込み加熱硬化し、厚さ 5 mm の熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を作成した。なお、エポキシ樹脂モノマと硬化剤の配合比は化学量論比、硬化温度 160℃、硬化時間は 10 時間であって、これらの条件を表 1 に示す。

【0034】この樹脂板を直交ニコル状態になっている 2 枚の偏光板の間に挿入し、偏光顕微鏡で観察したところ、偏光解消による干渉縞が見られた。従って、この樹脂板は異方性構造を有している。この樹脂板の異方性構造単位 1 を TEM 観察した。なお、観察条件は RuO_4 を染色剤として用い、倍率 30000 倍である。異方性構造単位の径の最大値は 1600 nm であり、異方性構造の割合は 40 vol% であった。なお、異方性構造の部分の境界は、撮影した写真をコントラスト調整による画像処理で決定した。

【0035】図 1 に TEM 写真から異方性構造の部分を決定した観察結果を示す。異方性構造は深さ方向にも同様に分布していることから、異方性構造の割合は、写真全体の面積に対する異方性構造部の面積の割合に等しいとして算出した。異方性構造単位 1 の径の最大値は、それぞれの異方性構造単位の最も長い部分の測定値とし

た。
【0036】この樹脂板の熱伝導率は、 $0.83 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と高い熱伝導率を示した。なお、この熱伝導率は平板比較法による試料の厚さ方向の値であり、測定時の*

表 1

No.	モノマ	硬化剤	硬化剤の配合量	硬化温度(℃)
実施例 1	Tw8	DDM	化学量論量	150
実施例 2	Tw6	DDE	化学量論量	180
実施例 3	Tw4	DDS	化学量論量	200
実施例 4	BAE	DSt	化学量論量	180
実施例 5	BzE	DBz	化学量論量	180
実施例 6	BzA	BPO	0.5wt%	80
比較例 1	BzE	DBz	化学量論量	230
比較例 2	BiE	DDM	化学量論量	180
比較例 3	BiE	DBi	化学量論量	180
比較例 4	BzA	DPA	0.5wt%	50*
比較例 5	TME	DBi	化学量論量	180
比較例 6	TME	DDM	化学量論量	150
比較例 7	BAE	DDM	化学量論量	150

*UV照射による反応(1時間)

* 試料の平均温度は約 80℃、標準試料としてハウケイ酸ガラスを用いた。以上の結果を表 2 に示す。

【0037】(実施例 2～6) 本実施例では、表 1 に示すモノマと硬化剤とを組合せた熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を実施例 1 と同様に形成した。なお、硬化剤の配合量と硬化条件は表 1 に示す値とし、硬化時間は 10 時間である。

【0038】この樹脂板の異方性構造の有無、熱伝導率、異方性構造単位 1 の径の最大値、異方性構造の割合を実施例 1 と同様の方法で測定し、その結果を表 2 に併せて示す。いずれの樹脂板でも異方性構造を確認し、異方性構造単位 1 の径の最大値は 400 nm 以上、異方性構造の割合は 25 vol% であった。

【0039】これらの樹脂板の熱伝導率は $0.60 \sim 1.05 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と高かった。中でも、実施例 1～3 のツインメソゲンタイプのエポキシ樹脂モノマを用いた樹脂板では、異方性構造単位 1 の径の最大値、異方性構造の割合共に実施例 4～6 に比べても大きく、熱伝導率 $0.83 \sim 1.05 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ と高かった。このように、ツインメソゲンタイプのエポキシ樹脂モノマは、異方性構造単位 1 の径の最大値、異方性構造の割合共に大きくするのに好適であり、より高い熱伝導率を達成できる。

【0040】

【表 1】

表 2

No.	異方性構造	異方性構造単位 の径の最大値 (nm)	異方性構造 の割合 (vol%)	熱伝導率 (W/m·K)
実施例1	○	1600	40	0.83
実施例2	○	1700	43	0.88
実施例3	○	1800	45	1.05
実施例4	○	910	35	0.78
実施例5	○	520	30	0.60
実施例6	○	760	26	0.68
比較例1	○	320	37	0.44
比較例2	○	170	29	0.30
比較例3	○	760	22	0.33
比較例4	○	1000	15	0.38
比較例5	○	280	20	0.29
比較例6	○	130	14	0.26
比較例7	×	-	-	0.19

【0042】（比較例1～7）表1に示すモノマと硬化剤とを組合せて硬化した熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を、実施例1同様に作成した。なお、硬化剤の配合量、硬化温度は表1に示す値であって、硬化時間は10時間とした。比較例4は、紫外線（UV）照射下1時間硬化反応した。

【0043】この樹脂板の異方性構造の有無、熱伝導率、異方性構造単位1の径の最大値、異方性構造の割合を実施例1と同じ方法で測定した結果を表2に示す。異方性構造単位1の径の最大値が400nm未満の比較例1、2の熱伝導率は0.44W/m·K、0.30W/m·Kと低い。また、異方性構造の割合が25vol%未満の比較例3、4の樹脂の熱伝導率は0.33W/m·K、0.38W/m·Kと低い。

【0044】異方性構造単位1の径の最大値が400nm未満、かつ異方性構造の割合が25vol%未満であった比較例5、6の熱伝導率は、0.29W/m·K、0.26W/m·Kと低い。異方性構造がない比較例7の熱伝導率は0.19W/m·Kと低い。

【0045】以上の実施例1～6と比較例1～7の樹脂の熱伝導率を、その異方性構造単位1の径の最大値に対してプロットしたグラフを図2に、異方性構造の割合に対してプロットしたグラフを図3に示す。

【0046】図2より、異方性構造の割合が25vol%以上の場合、異方性構造単位1の大きさが400nm以上になると熱伝導率が急激に上昇することが分かる。但し、異方性構造の割合が25vol%未満の場合その効果

はほとんど見られない。同様に図3からは、異方性構造単位1の大きさが400nm以上の場合、異方性構造の割合が25vol%以上となることで熱伝導率が急激に向上することが分かる。但し、異方性構造単位1の大きさが400nm未満の場合熱伝導率の向上は小さい。

【0047】（実施例7）上記エポキシ樹脂Tw8を予め160℃で溶融して混合し、予め130℃で24h以上乾燥処理したSiO₂フィラを最終的な樹脂組成物全量に対して5vol%となるように配合し、デソルバー羽根を持つ混練機で160℃、1h混練した。その後硬化剤DDMを添加し、離型処理済の金型に流し込み加熱硬化し厚さ5mmの熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を作成した。なお、エポキシ樹脂モノマと硬化剤の配合比は化学量論比とし、硬化温度160℃、硬化時間は10時間とした。この樹脂板中の樹脂成分は実施例1と同じである。この樹脂板の熱伝導率を実施例1と同様の方法で測定したところ、0.93W/m·Kであった。この結果を表3に示す。

【0048】（実施例8～10）SiO₂の配合量を表3に示すように変えた以外は実施例7と同様にして、熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を作成した。なお、樹脂板中の樹脂成分は実施例1と同じで、混練条件、硬化条件は実施例7と同じである。これらの樹脂板の熱伝導率を実施例1と同様の方法で測定した結果を表3に示す。SiO₂の配合量の増加に伴って熱伝導率が向上した。

【0049】（比較例8～11）樹脂成分を比較例7と同じとし、SiO₂の配合量を表3に示すように変えた

熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を作成した。これらの樹脂板の熱伝導率を実施例 1 と同様の方法で測定した結果を表 3 に示す。この場合も SiO_2 の配合量を増加させるとともに熱伝導率は向上した。

【0050】ここで、フィラ粉末として SiO_2 を用いた実施例 7～10、比較例 8～11 の熱伝導率を、フィラ粉末の配合量に対してプロットしたグラフを図 4 に示す。図 4 より、樹脂成分として実施例 1 の樹脂を用いた場合、 SiO_2 の配合量 20 vol% 以上で、熱伝導率が大きく向上した。樹脂成分として比較例 7 の樹脂を用いた場合はそのような傾向は見られない。従って、熱硬化

表 3

No.	樹脂組成	フィラ粉末	フィラ粉末の配合量(vol%)	熱伝導率(W/m·K)
実施例7	実施例1と同じ	SiO_2	5	0.93
実施例8			15	1.1
実施例9			25	1.5
実施例10			40	2.5
実施例11		Al_2O_3	40	4.1
実施例12		SnO_2	40	5.0
実施例13		BN	40	5.9
実施例14		Si_3N_4	40	4.4
実施例15		AlN	40	4.5
実施例16		AlN(Al_2O_3)	40	5.7
比較例8	比較例7と同じ	SiO_2	5	0.23
比較例9			15	0.32
比較例10			25	0.47
比較例11			40	0.82

【0052】（実施例 11～16）表 3 に示したフィラ粉末を 40 vol% 配合した熱硬化性樹脂硬化物の樹脂板を実施例 7 に示した方法と同様に合成した。なお、樹脂板中の樹脂成分は実施例 1 と同じとし、混練条件、硬化条件は実施例 7 と同じとした。

【0053】これらの樹脂板の熱伝導率を実施例 1 と同様の方法で測定した結果を表 3 に示す。フィラ粉末として、 SiO_2 を用いた樹脂板の熱伝導率 $2.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ に比べて、 Al_2O_3 、 SnO_2 、BN、AlN、 Si_3N_4 、AlN- Al_2O_3 を用いた樹脂板の熱伝導率は $4.1 \sim 5.9 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ とさらに高く、熱伝導率が向上した。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、空間的にほぼ等方性を保ちながら、熱伝導率を大きく高めた熱硬化性樹脂硬化物を得ることができ、これを電気・電子機器等の絶縁材

性樹脂硬化物に含まれる樹脂成分中に異方性構造が存在し、該異方性構造を構成する異方性構造単位 1 が共有結合部を有しており、該異方性構造単位 1 の径の最大値が 400 nm 以上で、樹脂成分中に含まれる異方性構造の割合が 25 vol% 以上であり、かつ熱硬化性樹脂硬化物に配合されるフィラ粉末の配合量が 20 vol% 以上の場合、フィラ粉末の配合による熱伝導率の向上が非常に大きかった。

【0051】

【表 3】

料に用いて、放熱性が良い電気・電子機器を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の熱硬化性樹脂硬化物の TEM 像の説明図である。

【図 2】実施例 1～6 と比較例 1～7 の熱硬化性樹脂硬化物の異方性構造単位 1 の径の最大値と、熱伝導率との関係の説明図である。

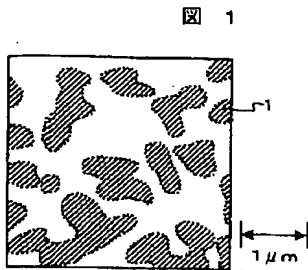
【図 3】実施例 1～6 と比較例 1～7 の熱硬化性樹脂硬化物中に含まれるフィラ粉末の割合と、熱伝導率との関係の説明図である。

【図 4】実施例 7～10 と比較例 8～11 の熱硬化性樹脂硬化物中に含まれるフィラ粉末の割合と熱伝導率との関係の説明図である。

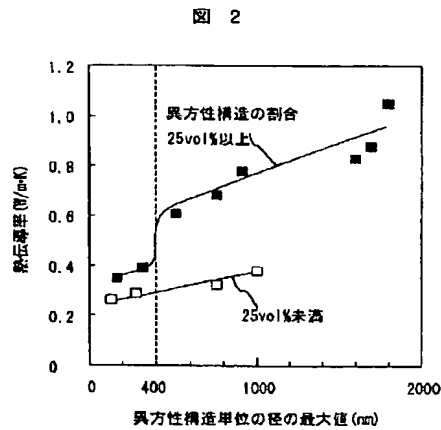
【符号の説明】

1 … 異方性構造単位。

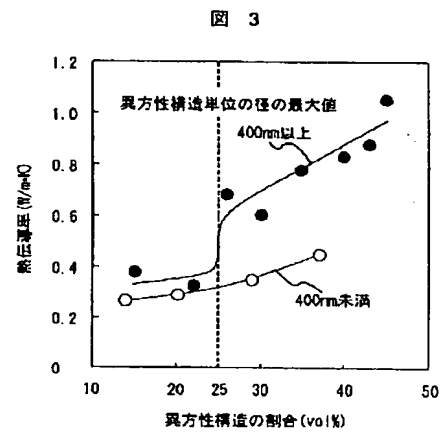
【図1】



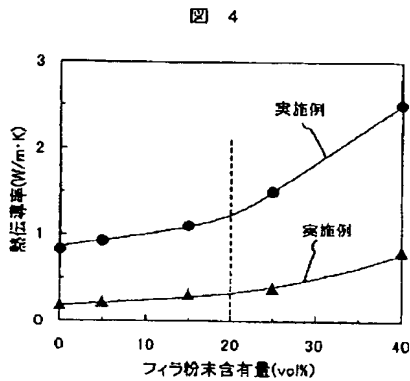
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 菅原 捷夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 近藤 保夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 青野 泰久
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
Fターム(参考) 4J002 CD001 DE076 DE096 DE146
DF016 DJ006 DK006 FD016
GQ01
4J036 AA01 AJ01 AJ14 DC02 FA02
JA15